

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PREPARATION OF D-ARABINOSE

Patent Number: JP58039695
Publication date: 1983-03-08
Inventor(s): NAKAMURA YOSHIO
Applicant(s): NOGUCHI KENKYUSHO
Requested Patent: ☐ JP58039695
Application Number: JP19810138781 19810903
Priority Number(s):
IPC Classification: C07H3/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain D-arabinose useful as a culture medium, etc. in high yield, by decomposing d-gluconic acid, etc. with a Ce salt oxidatively in the presence of a lower alcohol, and reoxidizing the formed trivalent Ce for reuse.
CONSTITUTION: D-Gluconic acid and a derivative thereof, e.g. calcium D-gluconate or delta-D-gluconolactone, are decomposed oxidatively in an acidic aqueous solution of a lower alcohol containing (1/5)-(1/10) mole, based on the sugar such as the gluconic acid, tetra or trivalent cerium salt, e.g. cerous sulfate, at 5-40 deg.C by the electrolytic method at a constant current with platinum, etc. as electrodes.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(54) PREPARATION OF 1,3,3,5,5-PENTAHALO-1-THIA-2,4,6-TRIAZA-3,5-DIPHOSPHOLINE-1-OXIDE

(11) 58-39693 (A) (43) 8.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-139977 (22) 4.9.1981
 (71) OTSUKA KAGAKU YAKUHIN K.K. (72) DAISUKE SUZUKI(1)
 (51) Int. Cl.³. C07F9/38

PURPOSE: To separate the titled compound useful as a precursor for synthesizing carcinostatic substances industrially, advantageously and selectively, by dissolving a phosphazene halide mixture in an organic solvent immiscible with water, adding a basic aqueous solution thereto, and stirring the resultant mixture solution.

CONSTITUTION: A phosphazene halide mixture containing 1,3,3,5,5-pentahalo-1-thia-2,4,6-triaza-3,5-diphospholine-1-oxide [hereinafter abbreviated to (S₁)] and a 1,3,5,5-tetrahalo-1,3-dithia-2,4,6-triaza-5-phospholine-1,3-dioxide [hereinafter abbreviated to (S₂)] is dissolved in an organic solvent immiscible with water, e.g. chloroform, and one~two types of basic aqueous solutions, e.g., an alkali metallic hydroxide, are added thereto and stirred to give the aimed compound (S₁) from the organic layer. The aimed compound (S₁) is stable to a base, but the compound (S₂) is unstable and easily decomposed with a very small amount of the base to become a water-soluble inorganic salt, which can be separated from (S₁).

(54) PREPARATION OF D-ARABINOSE

(11) 58-39695 (A) (43) 8.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-138781 (22) 3.9.1981
 (71) NOGUCHI KENKYUSHO (72) YOSHIO NAKAMURA
 (51) Int. Cl.³. C07H3/02

PURPOSE: To obtain D-arabinose useful as a culture medium, etc. in high yield, by decomposing d-gluconic acid, etc. with a Ce salt oxidatively in the presence of a lower alcohol, and reoxidizing the formed trivalent Ce for reuse.

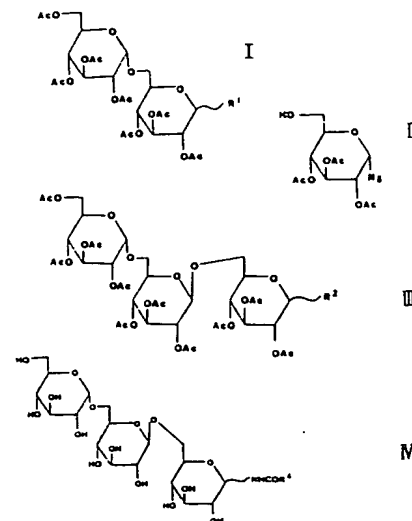
CONSTITUTION: D-Gluconic acid and a derivative thereof, e.g. calcium D-gluconate or δ-D-gluconolactone, are decomposed oxidatively in an acidic aqueous solution of a lower alcohol containing (1/5)~(1/10) mole, based on the sugar such as the gluconic acid, tetra or trivalent cerium salt, e.g. cerous sulfate, at 5~40°C by the electrolytic method at a constant current with platinum, etc. as electrodes.

(54) PREPARATION OF GLYCOPEPTIDE

(11) 58-39697 (A) (43) 8.3.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-139135 (22) 2.9.1981
 (71) RIKAGAKU KENKYUSHO(1) (72) SEIICHI SHIBATA(1)
 (51) Int. Cl.³. C07H13/04//C07H13/06

PURPOSE: To obtain the titled compound useful as a nephritic inducing substance for the research of etiological causes and treating methods, by halogenating a specific disaccharide, reacting the halogenated disaccharide with a monosaccharide containing an azido group, reacting the reaction product with an amino acid or peptide, and eliminating the protecting groups of the hydroxyl group.

CONSTITUTION: A compound expressed by formula I (AC is acetyl; R¹ is β-OAc) is treated with acetic acid/a hydrogen halide to halogenate the group R¹ at the α-position, and the halogenated compound is then reacted with a monosaccharide, containing an azido group, and expressed by formula II to give a compound expressed by formula III (R² is α-N₃). The resultant compound is then hydrogenated in the presence of a Lindlar catalyst to reduce the α-N₃ group into α-NH₂ and β-NH₂. The resultant compound is further reacted with an amino acid or peptide expressed by the formula R³.COOH (R³ is amino acid or peptide residue in which the residual reactive functional group is protected), and the protecting groups are then eliminated to afford the aimed compound expressed by formula IV (R⁴ is amino acid or peptide residue).



⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭58—39695

⑯ Int. Cl.³
C 07 H 3/02

識別記号

庁内整理番号
7252—4C

⑰ 公開 昭和58年(1983)3月8日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑱ D—アラビノースの製法

埼玉県入間郡大井町大字西鶴ヶ岡741—3 大井西鶴ヶ岡団地1—304

⑲ 特 願 昭56—138781
⑳ 出 願 昭56(1981)9月3日
㉑ 発 明 者 中村好男

㉒ 出 願 人 財団法人野口研究所
東京都板橋区加賀1—8—1

明 細 書

1 発明の名称

D—アラビノースの製法

2 特許請求の範囲

D—グルコン酸およびD—グルコン酸の誘導体を酸化分解しD—アラビノースを製造するに際し、酸化分解反応を低級アルコールを含む酸性溶液中、四価のセリウム塩を用いて行ない、かつ酸化反応に際して生成した三価セリウムを電気化学的に同一反応溶液内で再酸化し、セリウム塩を繰り返し使用することを特徴とするD—アラビノースの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はD—グルコン酸およびD—グルコン酸誘導体の酸化分解によるD—アラビノースの製法の改良法に関するものである。さらに詳しくは間接電解酸化法を利用し、触媒量のセリウム塩を用いて酸化分解しD—アラビノースを製造する方法に関する。

D—アラビノースはアルカリ異性化等によるD

—リボースの製造原料、アラビノシドの出発原料、培養増殖等として有用な化合物である。本発明者は先に、D—グルコン酸およびD—グルコン酸誘導体の四価セリウム塩を用いる化学量論反応によるD—アラビノースの製造における問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、間接電解酸化法を利用することにより触媒量のセリウム塩で酸化分解が可能であり、かつ高収率でD—アラビノースを与えることを見出した(日特開出願番号56—013613)。さらにD—アラビノースの収率向上を目指し、種々研究を重ねた結果、電解反応液中に低級アルコールを共存させることによりD—アラビノースの収率が著るしく向上することを見出し本発明を完成した。

本発明における出発原料はD—グルコン酸およびD—グルコン酸カルシウム、6—D—グルコノラクトン等のグルコン酸誘導体であり、その酸化分解における濃度は50 wt%以下で好ましくは30 wt%以下である。

本発明に用いる反応液は酸性水溶液であり、例

例えば硫酸、過塩素酸、硝酸等の水溶液であり、その濃度は1~30wt%が好ましい。また反応液としてこれらの酸の混合液を用いることもでき、また必要があればこれらの酸は一部塩の形で共存しても差しつかえない。

本発明において用いるアルコールはメタノール、エタノール等の低級アルコールで反応後容易に分離可能なアルコールが好ましい。添加するアルコールの量はセリウム塩の溶解性等の点から50vol%以下である。

本発明に用いるセリウム塩は四価もしくは三価セリウム塩でよく、例えば硫酸第一セリウム、硫酸第二セリウム、硝酸第一セリウムアンモニウム、硝酸第二セリウムアンモニウム、硫酸第二セリウムアンモニウム、酢酸第一セリウム、硝酸第一セリウム、過塩素酸第二セリウム等を用いることができる。これらのセリウム塩のグルコ^ン酸^酸等の糖に対する使用量は化学量論量よりも少なくてもよく、好ましくは $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ モル量である。

本発明において用いる陽極および陰極材料は特

に限定されないが、好ましくは白金、グラファイト、酸化鉛を用いることができる。また反応形式として、陽極および陰極を適当な材質で隔離して行なう方法および陽極と陰極を同一容器内に配置して行なう方法とがあるが、本発明方法においてはどちらの電解方式も採用できる。また過電方式として、定電圧電解法、定電流電解法、定電位電解法のいずれの形式も採用できるが、本発明の反応条件下においては、四価セリウムによる酸化分解過程が比較的遅いため、定電流電解法が好ましい。

本発明における反応温度は四価セリウムによる糖の酸化分解工程の反応速度およびD-アラビノースへの酸化分解反応の選択性の観点から好ましくは5~40℃である。

以下に実施例を以つて本発明を説明するが、本発明の請求範囲は実施例に限られるものではない。

実施例 1

25℃の恒温槽中に設置した100mlのビーカーに硫酸第一セリウム21mmolを含む25wt%硫酸56ml

およびメタノール9mlを加え攪拌した。表面積24cm²および8cm²の白金板をそれぞれ陽極および陰極として反応液に挿入し、1Aの直流電流(北斗電工株式会社505型)を7分間通電した。しかる後、黄色になつた電解液にD-グルコノラクトン10mmolを加え約30分間放置した。次に0.12Aの直流電流を理論電気量の1.55倍通電した。反応液に炭酸カルシウムを加えpHを4~5に調整し、生成した硫酸カルシウムを濾過して除去し、液体クロマトグラフ(ウォーターズ・リミテッド、カラム80R-101)を用いて反応液の組成を分析した結果、生成したD-アラビノースおよび未反応D-グルコン酸はそれぞれ752mol%および27mol%であつた。したがつて、反応したD-グルコノラクトンのD-アラビノースへの選択率は72.5%で、参照例1との比較から明らかなように、メタノールを添加することによりD-アラビノースの収率およびD-アラビノースへの選択率が向上した。

実施例 2

実施例1と装置、温度および試薬の使用量は同じであるが、溶媒として25wt%硫酸40.5mlを用いた。1Aの電流を7分間通電した後、D-グルコノラクトン10mmolを加え攪拌しながら0.12Aの電流を通した。通電した電気量が理論電気量の1.58倍になつた時点で通電を止め、実施例1と同様にして反応液の組成を分析した。その結果、生成したD-アラビノースは781mol%で参照例1との比較から明らかなようにエタノールの添加により収率が著しく向上した。

実施例 3

30℃の恒温槽中に浸してあるビーカーに、硫酸第一セリウム21mmolを含む5wt%硫酸水溶液56mlおよびメタノール9mlを加え、実施例1と同様な装置、電極を用いて1Aの直流電流を7分間通電した。しかる後、電解液にD-グルコノラクトン10mmolを加え、約15分間放置し、さらに0.2Aの直流電流を理論電気量の1.5倍通電した。実施例1と同様に処理した後、反応液の組成を分析した結果、生成したD-アラビノースおよび未反応D-グルコン酸はそれぞれ672mol%お

よび 22 mol% で、参照例 2 との比較から明らか
ようにメタノールを加えることにより D-アラビ
ノースの収率および D-アラビノースへの選択
が向上した。

実施例 4

反応液の組成、装置および方法は実施例 1 と同
様であるが、恒温槽の温度を 15℃ に保つた。5-
D-グルコノラクトン⁵⁷を添加する前に 1 A で 7 分間、
通電し、添加後は 0.1 A の直流電流を理論電気量⁵⁸の
1.5 倍通電した。実施例 1 と同様にして中和処理お
よび組成を分析した結果、生成した D-アラビノ
ースおよび未反応 D-グルコン酸⁵⁹はそれぞれ 62.1 mol% およ
び 38 mol% であった。

実施例 5

硫酸第一セリウム 21 mmol を含む 5 wt% の硫酸
溶液 36 ml およびメタノール 9 ml からなる溶液を 15℃
の恒温槽中に浸されたビーカーに加え、実施例 1
と同様な電極を用い 1 A の電流を 7 分間通電した。
D-グルコン酸カルシウム 224 g (D-グルコン
酸として 10 mmol) を加え、30 分間攪拌した後、

同様であるが、反応液として 50 wt% の硫酸溶液を用
い、メタノールは用いられなかった。蒸留を添加する
前に 1 A の電流を 7 分間通電し、5-D-グルコ
ノラクトンを加えた後、0.2 A の電流を理論電気量
の 1.6 倍になるまで通電した。実施例 1 と同様に
中和処理および反応液の組成を分析した。生成し
た D-アラビノースおよび未反応 D-グルコン酸
はそれぞれ 60.2 mol% および 22 mol%、反応した
5-D-グルコン酸の D-アラビノースへの選択率
は 61% であった。

特許出願人 財団法人 野口研究所

0.1 A の直流電流を理論電気量の 1.7 倍の電気量に
なるまで通電した。実施例 1 と同様に中和処理お
よび反応液の組成を分析した結果、生成した D-
アラビノースの収率は仕込み D-グルコン酸高
で 79.8 mol% であった。

参照例 1

恒温槽の温度、装置および方法は実施例 1 と同
様であるが、反応液として 25 wt% の硫酸溶液を用
い、メタノールは添加しなかった。蒸留を添加す
る前には 1 A の電流を 7 分間通電し、5-D-グ
ルコノラクトンを添加した後は 0.12 A の電流を通
電した。全電気量が理論電気量の 1.27 倍になるま
で通電し、実施例 1 と同様に中和処理し、反応液
の組成を分析した結果、生成した D-アラビノ
ースおよび未反応 D-グルコン酸⁵⁹はそれぞれ 68.3 mol%
および 17 mol% であった。したがって反応した 5-
D-グルコノラクトンの D-アラビノースへの選
択率は 69.5% であった。

参照例 2

恒温槽の温度、装置および方法は実施例 3 と同